

PTO 2006-939

Japanese Kokai  
Hei 8-120499(A)

**METHOD FOR SURFACE TREATING COPPER FOIL FOR PRINTED CIRCUITS  
BY SUBMERGED CURRENT COLLECTION**

[Ekichū Shūdenhō ni yoru Purinto Kairo-yō Dohaku Hyōmen  
Shori Hōhō]

Ikuo AKOSHIMA et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. November, 2006

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan

Document No. : Hei 8-120499(A)

Document Type : Kokai

Language : Japanese

Inventor : Ikuo AKOSHIMA, Eita ARAI, Toshio  
KUROSAWA

Applicant : Nikko Gould Foil K.K.

IPC : C25D 21/00, 7/06; C25F 3/02; H05K  
3/38

Application Date : October 20, 1994

Publication Date : May 14, 1996

Foreign Language Title : Ekichū Shūdenhō ni yoru Purinto  
Kairo-yō Dohaku Hyōmen Shori Hōhō

English Title : METHOD FOR SURFACE TREATING COPPER  
FOIL FOR PRINTED CIRCUITS BY  
SUBMERGED CURRENT COLLECTION

**[Claims]**

[Claim 1] A method for surface treating copper foil for printed circuits by submerged current collection, characterized by comprising the steps of:

positioning an anode plate directly coupled to a power source for applying current to said copper foil and a cathode plate directly coupled to a power source for collecting current from said copper foil in an electrolytic bath facing said copper foil;

applying a required current to said copper foil and collecting current from said copper foil to electrochemically surface treat said copper foil, without employing collecting rolls, in a combination of an electrochemical reaction in which said copper foil serves as anode and an electrochemical reaction in which said copper foil serves as cathode.

[Claim 2] The method for surface treating copper foil for printed circuits of claim 1 wherein said cathode plate is positioned in a first electrolytic bath to electrolytically process the roughened surface of said copper foil and said anode plate is positioned in a second electrolyte bath to roughen the surface of said copper foil.

---

<sup>1</sup> Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

[Claim 3] The method for surface treating copper foil for printed circuits of claim 1 wherein said anode plate is employed to roughen the surface of said copper foil after which said cathode is employed to electrolytically process the smooth surface of said copper foil within a single electrolytic bath.

[Claim 4] The method for surface treating copper foil for printed circuits of claim 3 wherein said cathode plate is separated by an ion-exchange membrane.

**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

**[Industrial Field of Application]** The present invention relates to a method for treating the surface of copper foil for printed circuits by a submerged collection method in which a current is collected without using a collecting roll when electrochemically treating the surface of copper foil. In this method for treating the surface of copper foil for printed circuits, the electrolytic deposition of metal onto the surface of a collecting roll is eliminated, making it possible to eliminate the resulting reduction in the quality of the copper foil (pressure marks, scratching, transfer, and the like).

[0002]

**[Prior Art]** Copper foil and copper alloy foil (referred to hereinafter as "copper foil") contribute greatly to the

development of the electric appliance and electronics industries. Their presence is now indispensable, particularly as materials for printed circuits. Both electrolytic copper foil and rolled copper foil exist. Based on the quality required, the copper foil employed in printed circuits undergoes numerous treatments to achieve a rough surface (adhesion surface) that is adhered to a resinous base material and a smooth surface (non-adhesion surface). Generally, for example, the rough surface is achieved by applying a roughening treatment in which the copper is gnarled by electrodeposition; a thin copper plating process in which a coating layer is formed to prevent the electroplated particles from falling off; a treatment to form a metal or metal-alloy layer, as needed; and a rust preventing treatment.

[0003] In the conventional surface processing of copper foil for use in printed circuits, collecting rolls (contact rolls or conductor rolls) are required to collect current. That is, in the step in which surface washing and electrodeposition are conducted on a surface-treatment line in the manufacturing of copper foil, numerous rolls are employed to move the copper foil rapidly along a prescribed path, and in the middle of the line, multiple collecting rolls are employed. Fig. 8 is a conceptual diagram of the use of the collecting rolls. Copper foil 1

enters vertically downward into an electrolytic bath around collecting roll 12, changes direction about immersion rolls 13 and 13', moving vertically upward, and is drawn out by guide roll 14, from which it proceeds to the next step. Collecting roll 12 is coupled to a direct current power source 15. An anode plate 16, directly coupled to direct current power source 15, faces the copper foil while being immersed in the electrolyte bath. A current applied from the positive electrode of the direct current power source passes through the anode and copper foil, flows into the collecting roll, and then flows to the negative electrode of the direct current power source to complete the circuit. For example, a high current of some 10,000 to 30,000 A is sometimes applied to the collecting roll.

[0004] In a conventional collecting roll, a roll drum is manufactured by rolling flat a stainless steel material, bonding a copper sheet to it to form a clad sheet, bending the clad sheet into a cylindrical shape, and welding the joint. However, in some collecting rolls with welded joints, the quality of the copper foil product is diminished by the welded joint. For example, there are problems in that the electric current tends to be nonuniform at the welded joint, copper foil coming into contact with the welded joint tends to be scratched, defects such as pinholes and pressure marks form in the copper foil due

to metal grains that are electrodeposited locally on weld defects, and electrodeposited metal grains fall off and adhere to the surface of the copper foil. Accordingly, seamless collecting rolls obtained by forging and pressing stainless steel into seamless pipe over which copper pipe is shrink fitted have been proposed (Japanese Patent Application Publication No. Hei 4-66696).

[0005] Generally, the collecting roll must be positioned in a spot that is adequately dry. This is because aqueous solution and some electrolytic solution commonly adhere to the copper foil. When electrolytic solution or the like adheres, sparks are generated and an electrolytic deposition reaction of metal with the collecting roll, copper foil, and contact portions occurs, and the quality of the copper foil is compromised. On an actual copper foil surface treatment line, it is necessary to rapidly conduct multiple surface treatments; multiple collecting rolls are positioned along the line to collect current. Since the copper foil cannot be adequately dried with hot air ovens and the like along the line, problems such as sparks and the electrolytic deposition of metal on the metal surface tend to occur. Even when seamless collecting rolls are employed, there are problems in that defects such as pinholes and scratches are produced by electrolytically deposited metal particles in the

copper foil, and electrolytically deposited metal particles fall off, adhering to the surface of the copper foil.

[0006]

**[Problems to Be Solved by the Invention]** To avoid this problem, given the current state of the art, a restricting roll is positioned on the collecting roll to remove liquid, the correctness of the copper foil tension control is measured, or the material of the collecting roll and the roughness of the surface are optimized. However, none of these methods solves the fundamental underlying problem. There is also a problem in that the cost of the collecting roll itself has become quite high. The problem to be solved by the present invention is how to fundamentally eliminate the drawbacks of the above-described collecting roll.

[0007]

/3

**[Means of Solving the Problems]** As a result of extensive research conducted to eliminate the drawbacks of the collecting roll, during which the conclusion was reached that it was necessary to eliminate the collecting roll itself and establish a technique of collecting current from the copper foil without employing a collecting roll, the submerged current collection method was successfully developed. The submerged current



collection method refers to a method in which both an anode plate applying a current to copper foil and a cathode plate collecting current from the copper foil are submerged in an electrolytic bath while each being coupled to a direct current power source, applying current to and collecting current from the copper foil without requiring the use of a collecting roll. This method has been determined to be suitable for application to copper foil surface treatment processes. Based on this discovery, the present invention provides a method for surface treating copper foil for a printed circuit by submerged current collection, characterized by comprising the steps of: positioning an anode plate directly coupled to a power source for applying current to said copper foil and a cathode plate directly coupled to a power source for collecting current from said copper foil in an electrolytic bath facing said copper foil; applying a required current to said copper foil and collecting current from said copper foil to electrochemically surface treat said copper foil, without employing collecting rolls, in a combination of an electrochemical reaction in which said copper foil serves as anode and an electrochemical reaction in which said copper foil serves as cathode. As applicational examples, a configuration is possible in which the cathode plate is positioned in a first electrolytic bath to electrolytically

process the roughened surface of said copper foil and the anode plate is positioned in a second electrolyte bath to roughen the surface of the copper foil, and is possible in which a configuration in which the anode plate is employed to roughen the surface of said copper foil after which said cathode is employed to electrolytically process the smooth surface of said copper foil within a single electrolytic bath. In the latter case, the cathode plate is desirably separated by an ion-exchange membrane.

[0008]

**[Operation]** Fig. 1 is a conceptual diagram of the application of the submerged collection method applied to an electrolytic bath 2 in which a process A is conducted and an electrolytic bath 3 in which a process B is conducted on copper foil 1. An anode plate 5, coupled to the positive electrode of a direct current power source 4, and a cathode plate 6, coupled to the negative electrode of direct current power source 4, are positioned opposite the copper foil. The arrows show the flow of current. In Fig. 1, an electrochemical reaction in which the copper foil serves as anode in process A and the copper foil serves as cathode in process B is established. Accordingly, in process A, an electrolytic reaction takes place in which copper and adhering matter are removed from the copper foil, such as

electrolytic processing in the form of electrolytic polishing or electrolytic degreasing, while in process B, an electro-deposition reaction such as surface roughening or plating takes place. Further, as shown in Figs. 3 and 5, both anode plate 5 and cathode plate 6 can be positioned in a single bath. In Fig. 3, processes A and B are simultaneously conducted on both surfaces of the copper foil, while in Fig. 5, processes A and B are continuously conducted on a single surface of the copper foil. Since many steps are involved in the surface treatment of the copper foil, by suitably combining those in which the copper foil serves as anode in the form of electrochemical reaction process A, and those in which the copper foil serves as cathode in the form of electrochemical reaction process B as set forth above, a variety of copper foil surface processing is possible by the submerged current collection method.

[0009]

**[Embodiments]** As set forth above, a variety of surface processing is conducted on the rough surface and smooth surface of the copper foil. For example, in the case of rolled copper foil, preprocessing in the form of an electrolytic process such as electrolytic degreasing to clean the surface of the copper foil is conducted in an alkali aqueous solution. In that case, a 5 to 50 g/L concentration of sodium hydroxide solution can be

employed. In the case of electrolytic copper foil, such processing is unnecessary. In subsequent processing, nearly the same processing is employed for both rolled and electrolytic copper foil. Normally, the rough surface on the side of the copper foil that is to be adhered to a resin is subjected to a copper roughening treatment such as electrodeposition to render the copper gnarly in order to increase the peeling strength of the copper foil after lamination. Such electrodeposition rendering the copper gnarly is readily conducted by "burning" electrodeposition. As an example of a copper roughening treatment, the following conditions may be employed.

[Copper roughening treatment conditions]

Cu : 5 to 50 g/L

H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> : 10 to 100 g/L

As : 0.01 to 5 g/L

Liquid temperature : Room temperature to 50°C

D<sub>k</sub> : 5 to 80 A/dm<sup>2</sup>

Time : 1 to 30 s

[0010] Following the roughening treatment, thin copper plating (common plating) is applied as a cover to prevent the particles from falling out. For example, the following conditions may be employed.

(Covering thin copper layer plating conditions)

Cu : 30 to 100 g/L

H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> : 10 to 200 g/L

Liquid temperature : Room temperature to 75°C

D<sub>k</sub> : 5 to 60 A/dm<sup>2</sup>

Time : 1 to 30 s

[0011] A treatment in which a metal layer of a metal selected from among Cu, Cr, Ni, Fe, Co, and Zn or an alloy of two or more of these metals is formed is desirable to roughen the surface. Examples of alloy platings are Cu-Ni, Cu-Co, Cu-Ni-Co, and Cu-Zn (for details, see Japanese Patent Publication No. Sho 56-9028; Japanese Patent Application Publication Nos. Sho 54-13971, Hei 2-292895, and Hei 2-292894; and Japanese Patent Publication Nos. Sho 51-35711 and Sho 54-6701.) This treatment layer either functions to determine the final shape of the copper foil or as a barrier.

[0012] The smooth surface is imparted with corrosion resistance and hot oxidation resistance (to prevent discoloration by oxidation or the like in air under conditions of 160°C or more for 30 min, desirably 200°C or more for 30 min, and preferably at 240°C or more for 30 min). Any of the known methods can be used for such treatment. A typical example is Zn plating. The electrolysis conditions are given below by way of example.

(Zn plating conditions)

ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O : 50 to 35 g/L  
pH (sulfuric acid) : 2.5 to 4.5  
Liquid temperature : 40 to 60°C  
D<sub>k</sub> : 0.05 to 0.4 A/dm<sup>2</sup>

/4

Time : 10 to 30 s

[0013] To increase resistance to hot oxidation, as necessary, Zn plating can be replaced with a Zn alloy of Zn with one or more metals selected from among Ni, Co, V, W, Mo, Sn, Cr, and the like. Taking the example of Zn-Ni alloy, a Zn-Ni electrolytic plating bath is desirably employed to form an extremely thin Zn-Ni alloy layer with a desirable composition of 50 to 97 weight percent Zn and 3 to 50 weight percent Ni at an adhesion quantity of 100 to 500 µg/dm<sup>2</sup>. When the Ni content is less than 3 weight percent, the desired improvement in resistance to hot oxidation is precluded. When the Ni content exceeds 50 weight percent, solder wettability deteriorates and resistance to hot oxidation further deteriorates. When the adhesion quantity of the Zn-Ni alloy layer is less than 100 µg/dm<sup>2</sup>, improvement in resistance to hot oxidation is precluded. When 500 µg/dm<sup>2</sup> is exceeded, electrical conductivity deteriorates due to dispersion of the Zn. The Zn-Ni alloy layer increases the resistance to hot oxidation of the smooth surface of the copper foil without

compromising other characteristics such as solder wettability and resist adhesion. To avoid greatly changing the exterior copper color, the adhesion layer is desirably thin, as set forth above. The same holds true for Zn-Co alloy treatment. Examples of the compositions of a Zn-Ni plating bath and a Zn-Co plating bath and their conditions are given below.

(Zn-Ni (or Zn-Co) plating bath conditions)

Zn	: 5 to 50 g/L
Ni (or Co)	: 1 to 50 g/L
pH	: 2.5 to 4
Temperature	: 30 to 60°C
Current density	: 0.5 to 5 A/dm <sup>2</sup>
Plating time	: 0.1 to 10 s

[0014] Subsequently, the rough surface and smooth surface are subjected to a Cr antirust treatment. The Cr antirust layer refers to an antirust layer comprised chiefly of chromium oxide comprised of a combination of (1) treatment with a single film of chromium oxide, (2) treatment with a mixed film of chromium oxide and zinc and/or zinc oxide, or (3) a combination of the two.

[0015] For treatment with a single film of chromium oxide, it is also possible to use immersion in chromate; electrolytic chromates are often employed. When weatherability is desired,

electrolytic chromate is desirable. An example of electrolytic chromate processing conditions is given below.

$K_2Cr_2O_7$	: 0.2 to 20 g/L ( $Na_2Cr_2O_7$ , $CrO_3$ )
Acid	: Phosphoric acid, sulfuric acid, organic acids
pH	: 1.0 to 3.5
Solution temp.	: 20 to 40°C
$D_k$	: 0.1 to 0.5 A/dm <sup>2</sup>
Time	: 10 to 60 s

The Cr adhesion quantity is less than or equal to 50 µg/dm<sup>2</sup>, desirably 15 to 30 µg/dm<sup>2</sup>.

[0016] In the film treatment of the mixture of chromium oxide and zinc/zinc oxide, a plating bath containing a zinc salt or zinc oxide and chromate is used to coat by electroplating an antirust layer of zinc-chromium base mixture comprised of chromium oxide and zinc or zinc oxide. This is called an electrolytic zinc-chromium treatment. The plating bath is typically in the form of a mixed aqueous solution of at least one from among  $CrO_3$  and dichromates such as  $K_2Cr_2O_7$  or  $Na_2Cr_2O_7$ ; at least one water-soluble zinc salt such as  $ZnO$  or  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ; and a hydroxide alkali. A typical plating bath composition and typical electrolysis conditions are given below.

(Electrolytic zinc and chromium treatment)



$K_2Cr_2O_7$ ( $Na_2Cr_2O_7$ or $CrO_3$ )	: 2 to 10 g/L
NaOH or KOH	: 10 to 50 g/L
ZnO or $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	: 0.05 to 10 g/L
pH	: 7 to 13
Bath temperature	: 20 to 80°C
Current density	: 0.05 to 5 A/dm <sup>2</sup>
Time	: 5 to 30 s
Anode	: Pt-Ti plate, stainless steel plate, etc.

The coating quantity must such that the content of chromium in the chromium oxide is 15  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$  or more and the zinc content is 30  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$  or more. The thickness may be different on the rough surface side and the smooth surface side. Such antirust methods are disclosed in Japanese Patent Publication Nos. Sho 58-7077, 61-33908, and 62-1404. A combination of a film treatment of chromic oxide alone and a mixed film treatment of chromium oxide and zinc/zinc oxide is also effective.

[0017] The rough surface of the copper foil is subjected to steps such as electrolytic degreasing (only for rolled copper foil), surface roughening, cover copper thin layer plating, treatment processing, and antirust processing. The smooth surface of the copper foil is subjected to steps such as alkali degreasing (only for rolled copper foil), processing to impart

corrosion resistance and resistance to hot oxidation, and antirust processing. Several examples of copper foil processing by the submerged collection method are described below.

[0018] (Embodiment 1): Example of the combination of electrolytic processing and roughness treatment

The present example describes the case where the electrolytic processing and roughness treatment of rolled copper foil are conducted in separate electrolytic baths. Here, process A in Fig. 1 corresponds to an electrolytic process (specifically, electrolytic degreasing) and process B corresponds to a roughness treatment. As shown in Fig. 2, electrolytic bath 2 contains an alkali solution for electrolytic processing such as a sodium hydroxide aqueous solution of NaOH: 5 to 50 g/L at 30 to 50°C. Electrolytic bath 3 contains a common copper sulfate solution used for roughening copper foil (for example, Cu: 10 to 50 g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 50 to 100 g/L). Further,

/5

an electrolytically treated cathode such as a stainless steel plate coupled to the negative electrode of direct current power source 4 is positioned in electrolytic bath 2 as cathode plate 6. A roughening-use anode in the form of a soluble anode or insoluble anode coupled to the positive electrode of direct current power source 4 is positioned in electrolytic bath 3 as

anode plate 5. A current with a current density of 5 to 50 A/dm<sup>2</sup> flows from direct current power source 4 in electrolytic bath 3. The rough side of copper foil 1 is electrolytically treated (specifically, electrolytically degreased) in electrolytic bath 2 and then subjected to a roughness treatment to deposit copper gnarls in electrolytic bath 3. When the printed circuit-use copper foil had been roughened under the above-stated conditions, it was possible to achieve homogenous surface processing and good peel characteristics over the entire surface.

[0019] (Embodiment 2) An example of processing both sides of a copper foil in a single surface processing bath (part 1)

As shown in Fig. 3, the positive electrode of direct current power source 4 is connected to anode plate 5 and the negative electrode thereof is connected to cathode plate 6. Anode plate 5 and cathode plate 6 are positioned opposite the route of copper foil 1 in electrolytic bath 7, with cathode plate 6 constituting a counteranode. Electrolytic bath 7 contains a copper sulfate solution (such as Cu: 10 to 50 g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 50 to 100 g/L) commonly employed to roughen copper foil. Thus, anode plate 5 causes a copper roughening treatment reaction on the rough surface and cathode plate 6 causes an electrolytic process (specifically, electrolytic polishing)

reaction on the smooth surface. Copper foil having well-treated and homogenous surfaces and peeling characteristics can thus be manufactured.

[0020] When employing a conventional collecting roll, pressure scratches on and the transfer of deposited metal material to the collecting roll caused a defect rate of several defects to 10-plus defects per kilometer. However, it became possible to maintain a defect rate of 0 defects per kilometer. In this case, the electrolytic polishing reaction on the smooth surface created concerns in the form of variation in surface characteristics and external appearance. This problem was completely solved by optimizing the current density of cathode plate 6. That is, it was unexpectedly discovered that by masking a portion of cathode plate 6 to increase the current density, almost no electrolytic polishing occurred. This was presumed to have occurred because the current concentrated in places where the smooth surface was relatively pointed, fully smoothing the smooth surface.

[0021] (Embodiment 3) An example of processing both sides of a copper foil in a single surface processing bath (part 2)  
There is a problem with Embodiment 2 in that a copper deposition reaction occurs on cathode plate 6, necessitating its regular replacement. Accordingly, to solve this problem, as shown in

Fig. 4, a cationic exchange membrane 8 is positioned between cathode plate 6 and copper foil 1. In practice, all of cathode plate 6 is desirably covered with cationic exchange membrane 8, with the interior consisting of sulfuric acid alone. The implementation conditions are based on those of Embodiment 2.

[0022] (Embodiment 4) An example of continuous processing of one side of the copper foil in a single surface treatment bath

As shown in Fig. 5, anode plate 5 and cathode plate 6 from direct current power source 4 were positioned facing just the rough surface of the copper foil. Cathode plate 6 performed electrolytic processing (specifically, electrolytic degreasing) and anode plate 5 performed a copper roughening treatment. Cathode exchange membrane 8 was positioned between cathode plate 6 and copper foil 1. Copper foil for printed circuits with no variation whatsoever in characteristics or appearance and extremely good peeling characteristics on the smooth surface was obtained.

[0023] (Embodiment 5) An example of processing both sides of a copper foil in a single surface processing bath (part 3)

The present embodiment is an example in which both sides of the copper foil were continuously processed. Anode plate 5 and cathode plate 6 from direct current power source 4 and anode plate 5' and cathode plate 6' from direct current power source

4' were positioned about copper foil 1 as shown in Fig. 6. Cathode plate 6 performed electrolytic processing (specifically, electrolytic polishing) of the rough surface of the copper foil, anode plate 5 deposited copper on the smooth surface of the copper foil, cathode plate 6' electrolytically treated (specifically, electrolytically polished) the smooth surface of the copper foil and anode plate 5' caused a roughening reaction of the rough surface of the copper foil. Cathode ion-exchange membranes 8 were positioned between cathode plate 6 and copper foil 1 and around cathode plate 6'.

[0024] Specifically, after running 10 A/dm<sup>2</sup> of current through anode plate 5 for 28 s, 80 A/dm<sup>2</sup> of current through cathode plate 6 for 3.5 s, 70 A/dm<sup>2</sup> of current through anode plate 5' for 4 s, and 320 A/dm<sup>2</sup> of current through cathode plate 6' for 0.88 s, the rough surface was subjected to normal plating at 30 A/dm<sup>2</sup> for 7.2 s. This copper foil exhibited a peeling strength under normal conditions of 2.25 kg/cm and the smooth surface exhibited no variation in characteristics or external appearance.

[0025] By contrast, as shown in Fig. 7, two-stage roughness processing of the rough surface of the copper foil was conducted by the conventional method employing a collecting roll. After running 70 A/dm<sup>2</sup> of current through anode plate 16 for 2 s and 70 A/dm<sup>2</sup> of current through cathode plate 16' for 2 s, the rough

surface was subjected to normal plating at 30 A/dm<sup>2</sup> for 7.2 s. This copper foil exhibited a peeling strength under normal conditions of 2.11 kg/cm.

[0026] As will be understood from this example, when employing the submerged collection method of the present invention, electrolytic polishing prior to roughness processing does not have a negative effect on at least the peeling strength under normal conditions and completely prevents defects due to pressure scratches and transfer of metal material by the collecting roll, and is thus extremely effective.

[0027]

**[Effect of the Invention]**

1. Permits the manufacturing of defect-free copper foil without scratches, marks, or the like.
2. Permits surface processing at low cost without the need for a collecting roll.

**[Brief Description of the Drawings]**

[Fig. 1] A conceptual diagram of the application of the submerged collection method to an electrolytic bath performing a process A and an electrolytic bath performing a process B on copper foil

[Fig. 2] Shows an example of an implementation of electrolytic processing and roughness treatment to two separate electrolytic baths based on the present invention.

[Fig. 3] Shows an example of the processing of both surfaces of a copper foil in a single surface treatment bath based on the present invention.

/6

[Fig. 4 ] Shows an example of the processing of both surfaces of a copper foil in a single surface treatment bath employing a cationic ion-exchange membrane based on the present invention.

[Fig. 5] Shows an example of the continuous processing of a single surface of a copper foil in a single surface treatment bath employing a cationic ion-exchange membrane based on the present invention.

[Fig. 6] Shows a further specific example of the continuous processing of both surfaces of a copper foil in a single surface treatment bath employing a cationic ion-exchange membrane based on the present invention.

[Fig. 7] Shows an example of the continuous processing of a single surface of a copper foil by the conventional method.

[Fig. 8] A conceptual diagram showing the conventional use of a collecting roll in part of a surface treatment line in copper foil manufacturing.



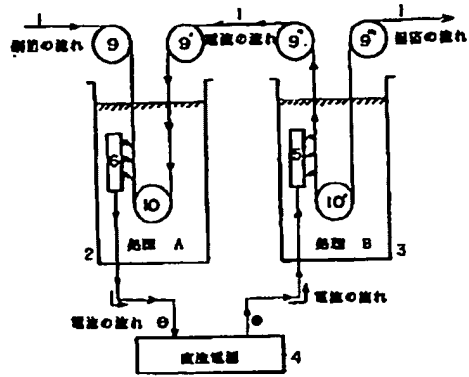
**[Reference to the Numbers]**

- 1     Copper foil
- 2, 3, 7     Electrolytic baths
- 4, 4'     Direct current power sources
- 5, 5'     Anode plates
- 6, 6'     Cathode plates
- 8     Cationic ion-exchange membrane
- 9, 9', 9'', 9''' Guide rolls
- 10, 10'     Immersion rolls
- 12, 12'     Collecting rolls
- 13, 13'     Immersion rolls
- 14     Guide roll
- 15, 15'     Direct current power source
- 16, 16'     Anode plates

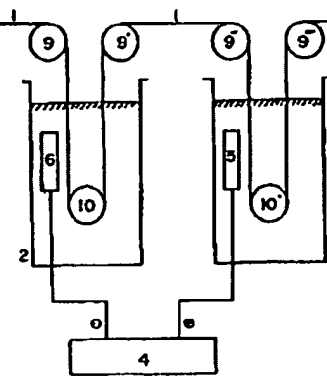
[Fig. 1]

[(#left of 9) Copper foil flow (2) Process A (#lower left)  
Current flow (4) Direct current power source (#between 9'and 9'')  
Current [sic] flow (3) Process B (#above 4) Current flow (#right  
of 9'') Copper foil flow]

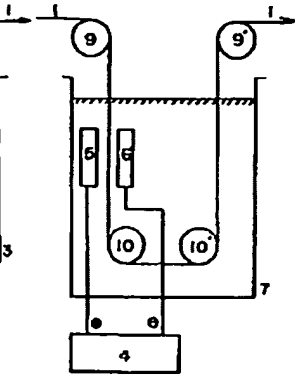
【図1】



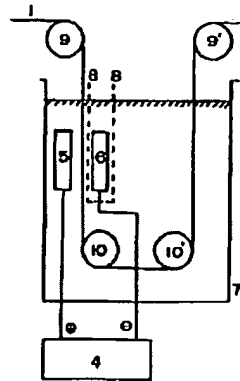
【図2】



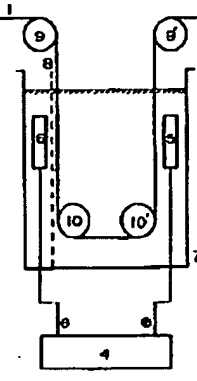
【図3】



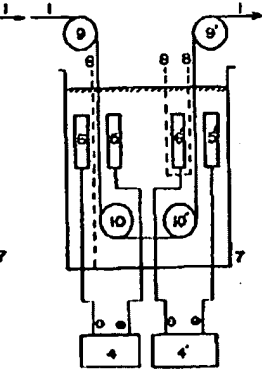
【図4】



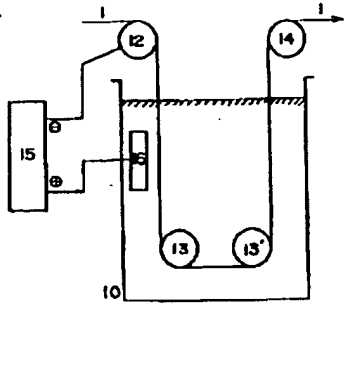
【図5】



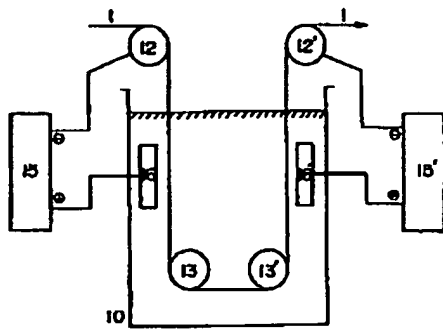
【図6】



【図8】



【图7】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-120499

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 21/00	H			
7/06	A			
	J			
C 2 5 F 3/02	A			
H 0 5 K 3/38	B	7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-279731

(22) 出願日 平成6年(1994)10月20日

(71) 出願人 591007860

日鉱グールド・フォイル株式会社  
東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72) 発明者 阿子島 育夫

茨城県日立市白銀町3丁目3番1号日鉱グ  
ールド・フォイル株式会社日立工場内

(72) 発明者 新井 英太

茨城県日立市白銀町3丁目3番1号日鉱グ  
ールド・フォイル株式会社日立工場内

(72) 発明者 黒澤 俊雄

茨城県日立市白銀町3丁目3番1号日鉱グ  
ールド・フォイル株式会社日立工場内

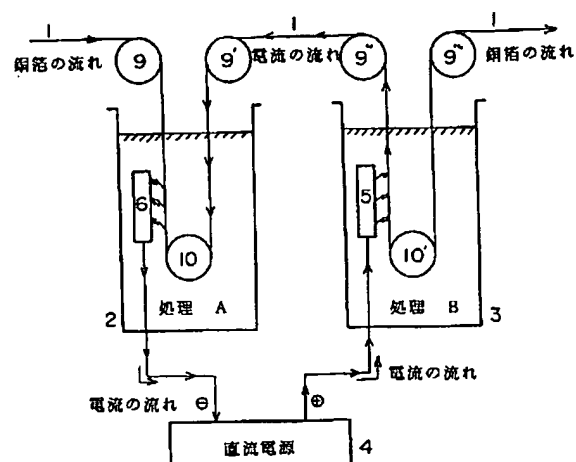
(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液中集電法によるプリント回路用銅箔表面処理方法

(57) 【要約】

【目的】 集電ロールを用いずに銅箔からの集電を行なう技術の確立。

【構成】 銅箔に電流を印加するために電源に直結される陽極板と銅箔から電流を集電するために電源に直結される陰極板とをいずれも電解浴中に銅箔に対面して配置し、集電ロールを用いずに必要とする電流を銅箔に印加集電して銅箔を電気化学的に表面処理することを特徴とする液中集電法によるプリント回路用銅箔表面処理方法。銅箔1に対して処理Aを行う電解槽2と処理Bを行う電解槽3とにおいて、直流電源4の正極に直結された陽極板5と直流電源4の負極に直結された陰極板6とが銅箔に対面して配列される。処理Aでは銅箔が陽極、そして処理Bでは銅箔が陰極となるような電気化学反応が成立する。処理Aでは、電解処理すなわち電解研磨や電解脱脂そして処理Bでは表面粗化やめっきのような電着反応をもたらすことができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅箔に電流を印加するために電源に直結される陽極板と銅箔から電流を集電するために電源に直結される陰極板とをいずれも電解浴中に銅箔に対面して配置し、集電ロールを用いずに必要とする電流を銅箔に印加集電して銅箔が陽極となる電気化学反応と銅箔が陰極となる電気化学反応を併用しながら銅箔を電気化学的に表面処理することを特徴とする液中集電法によるプリント回路用銅箔表面処理方法。

【請求項2】 第1の電解槽において陰極板を配置して銅箔粗化面の電解処理を行いそして後第2の電解槽において陽極板を配置して銅箔粗化面の表面粗化を行う請求項1のプリント回路用銅箔表面処理方法。

【請求項3】 単独の電解槽において陽極板を使用して銅箔粗化面の表面粗化を行い、そして陰極板を使用して銅箔光沢面の電解処理を行う請求項1のプリント回路用銅箔表面処理方法。

【請求項4】 陰極板を陰イオン交換膜により隔離する請求項3のプリント回路用銅箔表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、銅箔を電気化学的に表面処理する場合に於いて、集電ロールを用いずに電流を集電する液中集電法によるプリント回路用銅箔表面処理方法に関するものであり、集電ロールの表面への金属電析をなくし、これに起因する銅箔品質の低下（押傷又は打痕、転写等）を解消することのできるプリント回路用銅箔表面処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】銅及び銅合金箔（以下、銅箔と称する）は、電器・電子関連産業の発展に大きく寄与しており、特に印刷回路材として不可欠の存在となっている。銅箔には電解銅箔と圧延銅箔とがあるが、プリント回路用として使用される銅箔は、品質要求に応じて、樹脂基材と接着される粗化面（接着面）と光沢面（非接着面）とでそれぞれに多くの表面処理がなされる。一般に、例えば粗化面では、銅のふしこぶ状の電着を行う粗化処理、電着粒子の脱落を防止するためのかぶせ層を形成する薄い銅めっき処理及び必要に応じて金属乃至合金層を形成するトリート処理、更に防錆処理が行われる。

【0003】従来のプリント回路用銅箔表面処理プロセスにおいては、電流の集電を行なうために、集電ロール（コンタクトロール又はコンダクターロール）を必要としていた。すなわち、銅箔製造表面処理ラインにおける表面洗浄、電着等を行う工程では銅箔を所定の行路に沿って高速で走行せしめるために数多くのロールが使用されているが、ライン途中に数個の集電ロールが使用されて

垂直上方に上昇し、案内ロール14を介して引き出され、次工程へと送られる。集電ロール12は直流電源15と直結されている。電解液中には直流電源15と直結した陽極板16が銅箔と対面して浸漬され、直流電源の正極から印加された電流は陽極から銅箔を通して集電ロールに流れそこから直流電源の負極へと流れて回路を完結する。例えば、集電ロールには1～3万Aの大電流がかけられる場合がある。

【0004】従来の集電ロールにおいては、ステンレス鋼材料を圧延加工にて平板状とし、そこに銅板を張り合せたクラッド平板を円筒状にベンディングし、その継目を溶接することによりロール胴を製作していた。しかし、こうした溶接継目のある集電ロールでは、溶接継目に起因する銅箔製品品質の低下が起こった。例えば、溶接継目で電流が不均一となりやすく、また溶接継目と接触する銅箔を傷つける他に、溶接欠陥部に局部的に電析する金属粒により銅箔にピンホール、押傷等の不良を発生させ、また電析金属粒が脱落して銅箔表面に付着する等の問題を呈した。そこで、ステンレス鋼材料を鍛造し、押出加工によりシームレスパイプとし、そこに銅パイプを焼き嵌めた構造のシームレス集電ロールが提唱された（特開平4-66696号）。

【0005】集電ロールは一般的に銅箔が十分に乾燥している場所に配置する必要がある。それは、銅箔には水洗液と共に若干の電解液が付着しているのが通例であり、電解液等が付着している場合、集電ロールと銅箔との接触部分で金属等の電解析出反応やスパーク等が起こり、銅箔品質へ悪影響を及ぼすからである。実際の銅箔表面処理ラインは、数回の表面処理を高速で行なう必要があり、ライン途中に数個の集電ロールが配置され夫々集電されている。ライン途中に於いては銅箔を熱風炉等で十分に乾燥させることはできないため、金属表面上での金属電析、スパーク等の問題を発生し易く、シームレス集電ロールを使用した場合でも、電析する金属粒により銅箔にピンホール、押傷等の不良を発生させ、また電析金属粒が脱落して銅箔表面に付着する等の問題を呈することになる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】この問題を回避するため、現状に於いては、集電ロール上での液切りを目的として絞リロールを設置したり、銅箔張力コントロールの適正化を計ったり、或いは、集電ロールの材料、表面粗度等の最適化を行っているが、いずれも問題を本質的に解決するに到っていない。また、集電ロール自体のコストが非常に高いことも大きな問題となっている。本発明は上記の集電ロールに発生する不都合を根本的に解消することを課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】集電ロールに起因する問題を排除するためには、集電ロール自体を排除し、集電

ロールを用いずに銅箔からの集電を行なう技術を確認することが必要であるとの結論に達し、検討を重ねた結果、液中集電法を確認することに成功した。液中集電法とは、銅箔に印加する陽極板と銅箔から集電する陰極板を直流電源に直結した状態でいずれも電解液中に配置し、集電ロールを用いずに必要とする電流を銅箔に印加集電する方法であり、銅箔の表面処理プロセスに好適に応用できることが判明したものである。この知見に基づいて、本発明は、銅箔に電流を印加するために電源に直結される陽極板と銅箔から電流を集電するために電源に直結される陰極板とをいずれも電解浴中に銅箔に対面して配置し、集電ロールを用いずに必要とする電流を銅箔に印加集電して銅箔が陽極となる電気化学反応と銅箔が陰極となる電気化学反応を併用しながら銅箔を電気化学的に表面処理することを特徴とする液中集電法によるプリント回路用銅箔表面処理方法を提供するものである。その適用例として、第1の電解槽において陰極板を配置して銅箔粗化面の電解処理を行いそして後第2の電解槽において陽極板を配置して銅箔粗化面の表面粗化を行う組合せや、単独の電解槽において陽極板を使用して銅箔粗化面の表面粗化を行い、そして陰極板を使用して銅箔光沢面の電解処理を行う組合せを挙げることができる。後者の場合、陰極板を陰イオン交換膜により隔離するのが好都合である。

#### 【0008】

【作用】図1は、液中集電法を銅箔1に対して処理Aを行う電解槽2と処理Bを行う電解槽3とに応用した場合の概念図である。直流電源4の正極に直結された陽極板5と直流電源4の負極に直結された陰極板6とが銅箔に対面して配列される。矢印が電流の流れを示す。図1において、処理Aでは銅箔が陽極、そして処理Bでは銅箔が陰極となるような電気化学反応が成立する。従って、処理Aでは、電解処理すなわち電解研磨や電解脱脂のような銅箔から銅や付着物を離脱する電解反応をもたらすことができる。一方、図3又は図5の様に単独槽に陽極板5と陰極板6を配置することにより、図3においては処理Aと処理Bを銅箔の両面において同時に行うことができ、又図5においては、銅箔の片面に処理Aと処理Bを連続して行うこともできる。銅箔の表面処理は多数の工程が関与するので、そのうちから銅箔が陽極となる電気化学反応処理Aと、銅箔が陰極となるような電気化学反応処理Bとを上記の様に適宜組合せることにより、液中集電方式での種々の銅箔表面処理が可能となる。

#### 【0009】

【実施例】すでに述べたように、銅箔の粗化面及び光沢面には、様々の表面処理が行われる。例えば、圧延銅箔の場合、まず、前処理として銅箔の表面を清浄化する電解脱脂のような電解処理が例えばアルカリ系水溶液を使

用して実施される。この場合、5～50g/l濃度の水酸化ナトリウム溶液を使用することができる。一方、電解銅箔の場合、このような処理は不要であるが、その後の処理においては圧延銅箔及び電解銅箔共にほぼ同様の処理が行われる。通常、銅箔の、樹脂に接着される側である粗化面には積層後の銅箔の引き剥し強さを向上させることを目的として、例えば銅のふしこぶ状の電着を行なう銅粗化処理が施される。こうした銅のふしこぶ状の電着はいわゆるヤケ電着により容易にもたらされる。銅粗化処理の例としては、例えば次の条件が採用され得る。

#### 〔銅粗化処理条件〕

Cu : 5～50g/l  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 10～100g/l  
As : 0.01～5g/l  
液温 : 室温～50℃  
Dk : 5～80A/dm<sup>2</sup>  
時間 : 1～30秒

【0010】粗化処理後に、粒子の脱落を防止するためのかぶせ層として薄い銅めっき（正常めっき）が行われる。例えば次の条件が採用され得る。

#### 〔かぶせ銅薄層めっき条件〕

Cu : 30～100g/l  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 10～200g/l  
液温 : 室温～75℃  
Dk : 5～60A/dm<sup>2</sup>  
時間 : 1～30秒

【0011】粗化面にCu、Cr、Ni、Fe、Co及びZnから選択される金属から成る金属層もしくはこれら金属の2種以上の合金から成る合金層を形成するトリート処理を行なうことが好ましい。合金めっきの例としては、Cu-Ni、Cu-Co、Cu-Ni-Co、Cu-Znその他を挙げることが出来る（詳細は、特公昭56-9028号、特開昭54-13971号、特開平2-292895号、特開平2-292894号、特公昭51-35711号、特公昭54-6701号等を参照のこと）。こうしたトリート処理層は、銅箔の最終性状を決定するものとしてまた障壁層としての役割を果たす。

【0012】他方、光沢面には、耐食性及び耐熱酸化性（大気中、160℃以上×30分、好ましくは200℃以上×30分、特に好ましくは240℃以上×30分の条件の下で酸化等の変色を防止すること）を付与するための処理を施す。このような処理は、公知の方法のいずれをも使用することができる。例えば、Znめっきがその代表例である。その電解条件を挙げておく。

#### 〔Znめっき条件〕

ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O : 50～35g/l  
pH（硫酸） : 2.5～4.5  
液温 : 40～60℃  
Dk : 0.05～0.4A/dm<sup>2</sup>

5

時間 : 10~30秒

Zn付着量は一般に30~250 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ とされる。

【0013】そして、耐熱酸化性を高めるために、必要に応じ、Znめっきに替え、ZnとNi、Co、V、W、Mo、Sn、Cr等から選択される1種以上の金属よりなるZn合金めっき処理を行うことができる。例えば、Zn-Ni合金処理を例にとると、これは、好ましくはZn-Ni電解めっき浴を使用して、好ましくは50~97重量%Zn及び3~50重量%Niの組成のZn-Ni合金層を100~500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ の付着量でごく薄く形成するようにして実施される。Ni量が3重量%未満では耐熱酸化性の所要の向上が得られない。他方Ni量が50重量%を超えると、半田濡れ性が悪化すると共に、耐熱酸化性もまた悪化する。Zn-Ni合金層の付着量が100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満では、耐熱酸化性の向上が得られない。他方500 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ を超えると、Zn等の拡散により導電性が悪化する。Zn-Ni合金層は銅箔光沢面の耐熱酸化性を高め、しかも半田濡れ性、レジスト密着性といった他の特性を損なうことはない。付着量は外観が銅色とあまり変わらないようにするために上記のような薄いものとされる。Zn-Co合金処理についても同様である。Zn-Niめっき浴及びZn-Coめっき浴の組成及び条件例は次の通りである：

〔Zn-Ni（乃至Zn-Co）めっき浴条件〕

Zn : 5~50 g/l

Ni（乃至Co）: 1~50 g/l

pH : 2.5~4

温度 : 30~60℃

電流密度 : 0.5~5 A/dm<sup>2</sup>

めっき時間 : 0.1~10秒

【0014】その後、粗化面及び光沢面にCr系防錆処理が施される。Cr系防錆層とは、(1)クロム酸化物の単独皮膜処理或いは(2)クロム酸化物と亜鉛及び(又は)亜鉛酸化物との混合皮膜処理或いは(3)それらを組合せにより形成されたクロム酸化物を主体とする防錆層を云う。

【0015】クロム酸化物の単独皮膜処理に関しては、浸漬クロメートも使用しうるが、電解クロメートが多く使用される。耐候性が要求されるときには、電解クロメートが好ましい。例えば、電解クロメート処理の条件例は次の通りである：

(電解クロメート処理)：

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : 0.2~20 g/l(Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、CrO<sub>3</sub>)

酸 : りん酸、硫酸、有機酸

pH : 1.0~3.5

液温 : 20~40℃

Dk : 0.1~0.5 A/dm<sup>2</sup>

時間 : 10~60秒

6

Cr付着量は50 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以下、好ましくは15~30 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ である。

【0016】クロム酸化物と亜鉛/亜鉛酸化物との混合物皮膜処理とは、亜鉛塩又は酸化亜鉛とクロム酸塩とを含むめっき浴を用いて電気めっきにより亜鉛又は酸化亜鉛とクロム酸化物とより成る亜鉛-クロム基混合物の防錆層を被覆する処理であり、電解亜鉛・クロム処理と呼ばれる。めっき浴としては代表的に、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>等の重クロム酸塩やCrO<sub>3</sub>等の少なくとも一種と、水溶性亜鉛塩、例えばZnO、ZnSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O等の少なくとも一種と、水酸化アルカリとの混合水溶液が用いられる。代表的なめっき浴組成と電解条件例は次の通りである：

(電解亜鉛・クロム処理)：

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>又はCrO<sub>3</sub>) : 2~10 g/l

NaOH又はKOH : 10~50 g/l

ZnO又は

ZnSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O : 0.05~10 g/l

pH : 7~13

浴温 : 20~80℃

電流密度 : 0.05~5 A/dm<sup>2</sup>

時間 : 5~30秒

アノード : Pt-Ti板、ステンレス鋼板等

クロム酸化物はクロム量として15 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上そして亜鉛は30 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上の被覆量が要求される。粗化面側と光沢面側とで厚さを異ならしめても良い。こうした防錆方法は、特公昭58-7077、61-33908、62-14040等に記載されている。クロム酸化物単独の皮膜処理及びクロム酸化物と亜鉛/亜鉛酸化物との混合物皮膜処理の組合せも有効である。

【0017】このように、銅箔の粗化面は、電解脱脂(圧延銅箔の場合のみ)-表面粗化-かぶせ銅薄層めっき-トリート処理-防錆処理等の工程を経由し、他方銅箔の光沢面も、アルカリ脱脂(圧延銅箔の場合のみ)-耐食性・耐熱酸化処理-防錆処理等の工程を経由する。以下、銅箔のいくつかの処理例について液中集電方式を説明する。

【0018】(実施例1)：電解処理と粗化処理との組合せ例

本例は、圧延銅箔の電解処理と粗化処理とを2つの別個の電解槽で実施する例を示す。ここでは、図1の処理Aが電解処理(具体的には電解脱脂)にそして処理Bが粗化処理に相当する。図2に示すように、電解槽2には電解処理のためのアルカリ系溶液、例えば30~50℃のNaOH : 5~50 g/lの水酸化ナトリウム水溶液が収納される。電解槽3には銅箔粗化のために用いられる一般的な硫酸銅溶液(例えば、Cu : 10~50 g/l、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 50~100 g/l)が収納される。

7

更に、電解槽2には、直流電源4の負極に直結されたステンレス銅板のような電解処理用陰極が陰極板6として設置される。電解槽3には、直流電源4の正極に直結された可溶性陽極又は不溶性陽極である粗化用陽極が陽極板5として設置される。直流電源4から、電解槽3において電流密度5～50A/dm<sup>2</sup>となるような電流が流される。銅箔1は、その粗化面において、電解槽2内で電解処理(具体的には電解脱脂)された後、電解槽3内で銅のふしこぶ状の電着を行う粗化処理を受ける。上記条件にて、プリント回路用銅箔の粗化処理を実施したところ全表面にわたり均質な表面処理と良好なピール特性を得る事が出来た。

【0019】(実施例2): 表面処理槽単独での銅箔両面処理例(その1)

図3に示すように、直流電源4の正極を陽極板5にそしてその負極を陰極板6に夫々接続する。陽極板5と陰極板6とは、電解槽7内で銅箔1の行路に対向して配置され、陰極板6はカウンター陰極を構成する。電解槽7内には、銅箔粗化のために用いられる一般的な硫酸銅溶液(例えば、Cu: 10～50g/l、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 50～100g/l)が収納される。これにより粗化面では、陽極板5による銅粗化処理反応が行われ、他方光沢面では陰極板6による電解処理(具体的には電解研磨)反応が夫々形成され、集電ロールを用いずに良好で且つ均質な処理面と、ピール特性を有する銅箔を製造することができた。

【0020】従来の集電ロールを用いると、集電ロールに電析する金属物の転写、押傷等により数ケ～10数ケ/kmの不良発生率であったものが、不良発生率を完全に0ケ/kmに維持することが可能となった。この場合、光沢面の電解研磨反応により、表面の特性や外観の変化等が懸念されたが、この問題は、陰極板6の電流密度を最適化すること等により完全に解決することができた。すなわち、陰極板6を一部マスキングし電流密度を上昇させることにより、意外にもあまり電解研磨されないことも判明した。その理由としては、光沢面の比較的尖っている所等に電流が集中し、光沢面を全体的に平滑化させているものと推定される。

【0021】(実施例3): 表面処理槽単独での銅箔両面処理例(その2)

実施例2の不都合として、陰極板6に銅析出反応が形成されるため、定期的にその取替作業を必要とする。そこでこの問題を解決するために、図4に示すように、陰極板6と銅箔1との間に陰イオン交換膜8を配置した例である。実用的には、陰極板6全体を陰イオン交換膜8で覆い、その内部を硫酸のみとすることが好ましい。実施条件は実施例2に準じる。

【0022】(実施例4): 表面処理槽単独での銅箔片面連続処理例

図5に示すように、直流電源4からの陽極板5と陰極板

8

6とを銅箔の粗化面のみに対して配置し、陰極板6において電解処理(具体的には電解研磨)そして陽極板5において銅粗化処理反応を行った。陰極板6と銅箔1との間に陰イオン交換膜8を配置した。光沢面には何ら特性上、外観上の変化を与えることなく非常に良好なピール特性を持つプリント回路用銅箔を得ることが出来た。

【0023】(実施例5): 表面処理槽単独での銅箔両面処理例(その3)

本例は銅箔両面連続処理例である。図6に示すように、直流電源4からの陽極板5と陰極板6そして直流電源4'からの陽極板5'と陰極板6'とを銅箔1に対して配置し、陰極板6において銅箔粗化面の電解処理(具体的には、電解研磨)そして陽極板5において銅箔光沢面に銅の電着反応を行うと共に、陰極板6'において銅箔光沢面の電解処理(具体的には、電解研磨)そして陽極板5'において銅箔粗化面に粗化処理反応を行った。なお、陰極板6と銅箔1の間及び陰極板6'の周りに陰イオン交換膜8を配置した。

【0024】具体的には、陽極板5に10A/dm<sup>2</sup>×28秒そして陰極板6に80A/dm<sup>2</sup>×3.5秒、また陽極板5'に70A/dm<sup>2</sup>×4秒そして陰極板6'に320A/dm<sup>2</sup>×0.88秒、通電した後、粗化面に30A/dm<sup>2</sup>×7.2秒正常めっきを施したものは、2.25kg/cmの常態ピール強度を示し、光沢面は何ら特性上、外観の変化はなかった。

【0025】一方、図7に示すように、集電ロールを用いた従来法により、銅箔の粗化面に2段処理により粗化処理を行った。陽極板16に70A/dm<sup>2</sup>×2秒、陰極板16'に70A/dm<sup>2</sup>×2秒通電した後、粗化面に30A/dm<sup>2</sup>×7.2秒正常めっきを施したものは、2.11kg/cmの常態ピール強度であった。

【0026】この例からも判る様に、本発明の液中集電方式を持ちいた場合、粗化処理前の電解研磨は、常態ピール強度に対して少なくとも悪影響を及ぼさず、集電ロールに起因する金属物の転写、押傷等による不良発生を完全に防止でき、非常に有効である。

【0027】

【発明の効果】

1. 押傷、打痕等のない無欠陥銅箔の製造を可能にする。
2. 集電ロールを必要としない低コストの表面処理を可能とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】液中集電法を銅箔に対して処理Aを行う電解槽と処理Bを行う電解槽とに應用した場合の概念図である。

【図2】本発明により電解処理と粗化処理とを2つの別個の電解槽で実施する例を示す。

【図3】本発明による表面処理槽単独での銅箔両面処理例を示す。



【図4】本発明による陰イオン交換膜を使用する表面処理槽単独での銅箔両面処理例を示す。

【図5】本発明による陰イオン交換膜を使用する表面処理槽単独での銅箔片面連続処理例を示す。

【図6】本発明による陰イオン交換膜を使用する表面処理槽単独での銅箔両面処理例の別の連続処理の具体例を示す。

【図7】従来法での銅箔片面連続処理例を示す。

【図8】銅箔製造表面処理ラインの一部における従来からの集電ロールの使用概念図である。

【符号の説明】

1 銅箔

2、3、7 電解槽

4、4' 直流電源

5、5' 陽極板

6、6' 陰極板

8 陰イオン交換膜

9、9'、9"、9'" 案内ロール

10、10' 浸漬ロール

12、12' 集電ロール

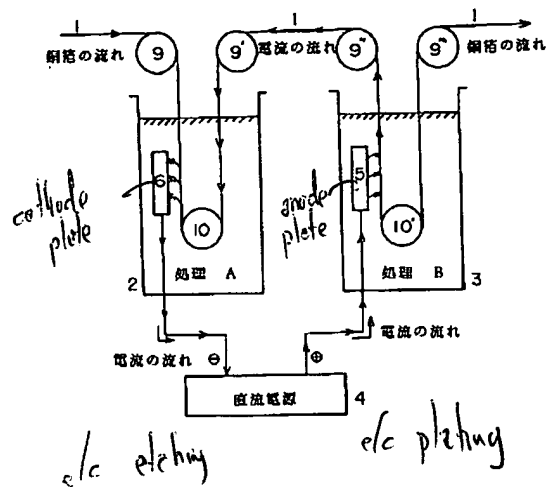
13、13' 浸漬ロール

10 14 案内ロール

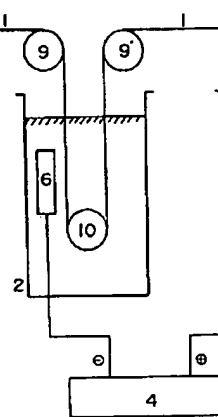
15、15' 直流電源

16、16' 陽極板

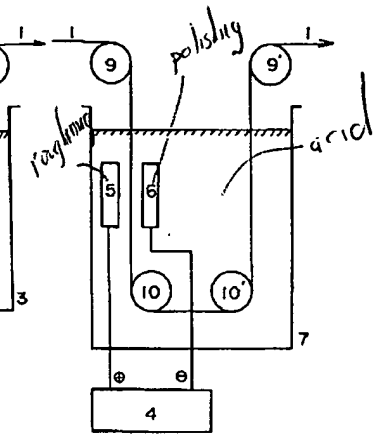
【図1】



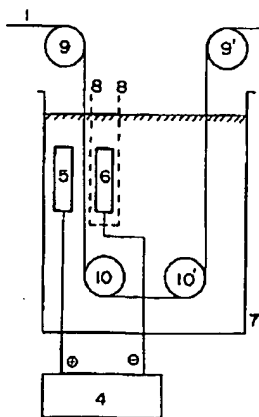
【図2】



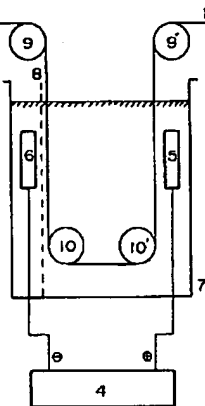
【図3】



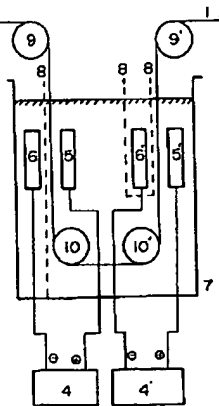
【図4】



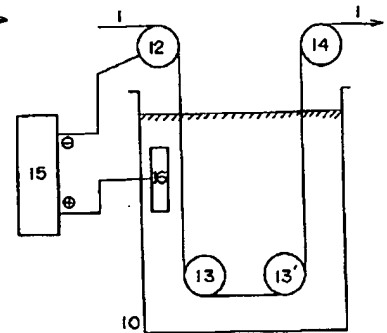
【図5】



【図6】



【図8】



(7)

特開平8-120499

【図7】

